

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

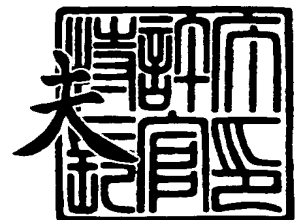
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 3 3 0 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 9 3 3 0 1]

出 願 人 信越化学工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 9 0 2 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 20030094

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/351

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地 1 信越化学
工業株式会社 新機能材料技術研究所内

 【氏名】 吉川 博樹

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地 1 信越化学
工業株式会社 新機能材料技術研究所内

 【氏名】 稲月 判臣

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地 1 信越化学
工業株式会社 新機能材料技術研究所内

 【氏名】 福島 慎泰

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地 1 信越化学
工業株式会社 新機能材料技術研究所内

 【氏名】 岡崎 智

【特許出願人】

 【識別番号】 000002060

 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100102532

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 好宮 幹夫

 【電話番号】 03-3844-4501

【手数料の表示】**【予納台帳番号】** 043247**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9506287**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 位相シフトマスクブランクおよび位相シフトマスク並びに位相シフトマスクブランクの製造方法および位相シフトマスクの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 位相シフトマスクブランクであって、少なくとも、基板上に 2 層以上の膜で構成された位相シフト多層膜を具備し、前記位相シフト多層膜は金属シリサイド化合物から成り、前記位相シフト多層膜の最表層の膜の金属含有量が前記位相シフト多層膜中で最も多く金属を含有する膜の金属含有量の $1/20 \sim 1/3$ (mol 比) であることを特徴とする位相シフトマスクブランク。

【請求項 2】 前記金属シリサイド化合物は、金属シリサイドと酸素および／または窒素の化合物から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 3】 前記金属シリサイド化合物は、モリブデンシリサイドの化合物から成ることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 4】 前記位相シフト多層膜上に、クロム系遮光膜および／またはクロム系反射防止膜が形成されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 5】 請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の位相シフトマスクブランクの位相シフト多層膜にパターンが形成されたものであることを特徴とする位相シフトマスク。

【請求項 6】 位相シフトマスクブランクの製造方法であって、少なくとも、基板上に金属シリサイド化合物から成る 2 層以上の膜で構成された位相シフト多層膜をスパッタリング成膜する工程を含み、前記スパッタリング成膜は、構成成分中の金属とシリコンの比が異なる複数のターゲットを用い、少なくとも酸素または窒素を含むスパッタガスを用いて行ない、前記複数のターゲットに印加する電力の組み合わせを変えることにより、前記位相シフト多層膜の最表層の膜の金属含有量を、前記位相シフト多層膜中で最も多く金属を含有する膜の金属含有量の $1/20 \sim 1/3$ (mol 比) となるようにして成膜することを特徴とする位

相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項 7】 前記複数のターゲットに、少なくとも 1 以上の金属シリサイドターゲットおよび 1 以上のシリコンターゲットを用いることを特徴とする請求項 6 に記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項 8】 前記金属シリサイドターゲットの金属成分はモリブデンを含むものとすることを特徴とする請求項 6 または請求項 7 に記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項 9】 前記複数のターゲットを用いて位相シフト多層膜をスパッタリング成膜する際に、いずれかの層の位相シフト多層膜の成膜に用いるターゲットをその層の成膜に必要な所定出力で放電させ、他の層を成膜する際には出力を前記所定出力の $1/20$ 以上となるように下げて成膜に用いるすべてのターゲットを位相シフト多層膜の成膜中に放電を停止することなく続けることを特徴とする請求項 6 ないし請求項 8 のいずれか 1 項に記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項 10】 請求項 6 ないし請求項 9 のいずれか 1 項に記載の製造方法により製造された位相シフトマスクブランクの位相シフト多層膜上にリソグラフィ法にてパターンを形成することを特徴とする位相シフトマスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路等の製造などに用いられる位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスク並びに位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクの製造方法に関し、特に、位相シフト多層膜によって露光波長の光を減衰させるハーフトーン型の位相シフトマスク及びそれに用いられる位相シフトマスクブランク並びにこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

IC、LSI、及びVLSI等の半導体集積回路の製造をはじめとして、広範囲な用途に用いられているフォトマスクは、基本的には透光性基板上にクロムを

主成分とした遮光膜を有するフォトマスクブランクの該遮光膜に、フォトリソグラフィ法を応用して紫外線や電子線等を使用することにより、所定のパターンを形成したものである。近年では半導体集積回路の高集積化等の市場要求に伴ってパターンの微細化が急速に進み、これに対して露光波長の短波長化を図ることにより対応してきた。

【0003】

しかしながら、露光波長の短波長化は解像度を改善する反面、焦点深度の減少を招き、プロセスの安定性が低下し、製品の歩留まりに悪影響を及ぼすという問題があった。

【0004】

このような問題に対して有効なパターン転写法の一つとして位相シフト法があり、微細パターンを転写するためのマスクとして位相シフトマスクが使用されている。

【0005】

この位相シフトマスク（ハーフトーン型位相シフトマスク）は、例えば、図9（A），（B）に示したように、基板1上に位相シフト膜2'が成膜された位相シフトマスク上のパターン部分を形成している位相シフター部2aと、位相シフターの存在しない基板が露出している基板露出部1aからなり、両者を透過してくる光の位相差を約 180° とすることで、パターン境界部分の光の干渉により、干渉した部分で光強度はゼロとなり、転写像のコントラストを向上させることができるものである。また、位相シフト法を用いることにより、必要な解像度を得るための焦点深度を増大させることが可能となり、クロム膜等からなる一般的な遮光パターンを持つ通常のマスクを用いた場合に比べて、解像度の改善と露光プロセスのマージンを向上させることが可能なものである。

【0006】

上記位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過特性によって、完全透過型位相シフトマスクとハーフトーン型位相シフトマスクとに実用的には大別することができる。完全透過型位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過率が基板露出部と同等であり、露光波長に対して透明なマスクである。ハーフトーン型位

相シフトマスクは、位相シフター部の光透過率が基板露出部の数%～数十%程度のものである。

【0007】

図10にハーフトーン型位相シフトマスクブランク、図11にハーフトーン型位相シフトマスクの基本的な構造をそれぞれ示す。図10のハーフトーン型位相シフトマスクブランク50は透明基板1のほぼ全面にハーフトーン位相シフト膜2'を形成したものである。また、図11のハーフトーン型位相シフトマスク60は、上記位相シフト膜2'をパターン化したもので、基板1上のパターン部分を形成する位相シフター部2a、位相シフターの存在しない基板露出部1aからなる。ここで、位相シフター部2aを透過した光は基板露出部1aを通過した光に対し、位相シフトされ、位相シフター部2aの透過率は被転写基板上のレジストに対しては感光しない光強度に設定される。従って、露光光を実質的に遮断する遮光機能を有する。

【0008】

上記ハーフトーン型位相シフトマスクとしては、構造が簡単で製造が容易な単層型のハーフトーン型位相シフトマスクがある。この単層型のハーフトーン型位相シフトマスクとしては、 MoSiO 、 MoSiON 等の MoSi 系の材料からなる位相シフターを有するものなどが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0009】

このような位相シフトマスクに使用される位相シフトマスクブランクにおいて重要なことは、使用する露光波長における透過率、位相差、反射率、屈折率などの光学特性を満足しつつ、且つ薬品耐性などの耐久性および低欠陥を実現しなくてはならないことである。

【0010】

しかしながら、上記の単層型のハーフトーン型位相シフト膜は、光学特性を所望の値に設定すると膜組成が一義的に決まってしまうため、他の要求特性を満足した位相シフト膜を得ることが困難であった。

【0011】

この問題を回避するために、光学的な特性を満足させるための層と薬品耐性等の他の特性を満足させるための層を複数設けた位相シフト多層膜を成膜することが考えられた。しかし、実際に光学的な特性を満足させつつ薬品耐性も満足する膜構造および膜組成は不明であった。

さらに、複数の膜をスパッタ成膜する際には、パーティクルが発生して膜に欠陥が生じ易く、低欠陥の位相シフトマスクブランクを製造することが困難であった。

【0012】

【特許文献1】

特開平7-140635号公報

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、光学特性を満足しつつ、薬品耐性に優れた欠陥の少ない位相シフトマスクブランクおよびそれを用いた位相シフトマスク、並びにこれらの製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明は、位相シフトマスクブランクであって、少なくとも、基板上に2層以上の膜で構成された位相シフト多層膜を具備し、前記位相シフト多層膜は金属シリサイド化合物から成り、前記位相シフト多層膜の最表層の膜の金属含有量が前記位相シフト多層膜中で最も多く金属を含有する膜の金属含有量の $1/20 \sim 1/3$ (mol比)であることを特徴とする位相シフトマスクブランクである(請求項1)。

【0015】

このように、基板上に位相シフト多層膜が形成された位相シフトマスクブランクにおいて、位相シフト多層膜を金属シリサイド化合物から成るものとし、位相シフト多層膜の最表層の膜の金属含有量が、位相シフト多層膜中で最も多く金属を含有する膜の金属含有量の $1/20 \sim 1/3$ (mol比)であれば、光学特性を満足しつつ、薬品耐性に優れた欠陥の少ない位相シフトマスクブランクとなる

。

【0016】

この場合、前記金属シリサイド化合物は、金属シリサイドと酸素および／または窒素の化合物から成ることが好ましい（請求項2）。

このように、位相シフト多層膜を構成する金属シリサイド化合物が、金属シリサイドと酸素および／または窒素の化合物から成るものであれば、位相シフト多層膜の各層が所望の透過率、薬品耐性等の特性を有する位相シフトマスクブランクとすることができる。

【0017】

この場合、前記金属シリサイド化合物は、モリブデンシリサイドの化合物から成ることが好ましい（請求項3）。

このように位相シフト多層膜を構成する金属シリサイド化合物がモリブデンシリサイドの化合物から成るものであれば、例えばモリブデンを含む位相シフト多層膜をスパッタ成膜するためのモリブデンシリサイドターゲットは、緻密で高純度のものを得易いので、高品質の位相シフト多層膜を形成できるので好ましい。

【0018】

この場合、前記位相シフト多層膜上に、クロム系遮光膜および／またはクロム系反射防止膜が形成されたものとすることができる（請求項4）。

このように、位相シフト多層膜上に、クロム系遮光膜および／またはクロム系反射防止膜が形成されていることにより、より精密なパターンニングが可能となり、更なる半導体集積回路の微細化、高集積化に十分対応することができるものとなる。

【0019】

そして、本発明は、本発明の位相シフトマスクブランクの位相シフト多層膜にパターンが形成されたものであることを特徴とする位相シフトマスクである（請求項5）。

本発明の位相シフトマスクブランクは、位相シフト多層膜が所望の光学特性を有し、薬品耐性に優れ、欠陥も少ないため、これにパターンが形成された位相シフトマスクは高品質なものとできる。

【0020】

また本発明は、位相シフトマスクブランクの製造方法であって、少なくとも、基板上に金属シリサイド化合物から成る2層以上の膜で構成された位相シフト多層膜をスパッタリング成膜する工程を含み、前記スパッタリング成膜は、構成成分中の金属とシリコンの比が異なる複数のターゲットを用い、少なくとも酸素または窒素を含むスパッタガスを用いて行ない、前記複数のターゲットに印加する電力の組み合わせを変えることにより、前記位相シフト多層膜の最表層の膜の金属含有量を、前記位相シフト多層膜中で最も多く金属を含有する膜の金属含有量の $1/20 \sim 1/3$ (mol比) となるようにして成膜することを特徴とする位相シフトマスクブランクの製造方法である (請求項6)。

【0021】

このように、基板上に複数層から成る位相シフト多層膜をスパッタ成膜する際に、金属とシリコンの比が異なる複数のターゲットを用い、複数のターゲットに印加する電力の組み合わせを変えることにより、位相シフト多層膜の最表層の膜の金属含有量を、位相シフト多層膜中で最も多く金属を含有する膜の金属含有量の $1/20 \sim 1/3$ (mol比) となるようにして成膜することにより、所望の光学特性を有し、欠陥が少なく薬品耐性にも優れた位相シフト多層膜を成膜することができる。

【0022】

この場合、前記複数のターゲットに、少なくとも1以上の金属シリサイドターゲットおよび1以上のシリコンターゲットを用いることが好ましい (請求項7)。

このように、複数のターゲットに、少なくとも1以上の金属シリサイドターゲットおよび1以上のシリコンターゲットを用いることにより、各層の位相シフト多層膜中の金属とシリコンを任意の組成比に構成して、簡単に位相シフト多層膜各層の透過率、薬品耐性等の特性を変更・調整することができる。

【0023】

この場合、前記金属シリサイドターゲットの金属成分はモリブデンを含むものとするのが好ましい (請求項8)。

モリブデンを含むモリブデンシリサイドターゲットは、緻密で高純度のものを得易いので、高品質の位相シフト多層膜を形成できるので好ましい

【0024】

この場合、前記複数のターゲットを用いて位相シフト多層膜をスパッタリング成膜する際に、いずれかの層の位相シフト多層膜の成膜に用いるターゲットをその層の成膜に必要な所定出力で放電させ、他の層を成膜する際には出力を前記所定出力の $1/20$ 以上となるように下げて成膜に用いるすべてのターゲットを位相シフト多層膜の成膜中に放電を停止することなく続けることが好ましい（請求項9）。

【0025】

このように、位相シフト多層膜の全ての層において、一度でも使用するターゲットは、他の層を成膜する場合でも、通常放電時の $1/20$ 以上の出力となるように出力を下げて放電しつづけることで、上記のスパッタリング成膜の開始・終了時の放電不安定を解決して、パーティクルの発生を防止し、位相シフト多層膜に欠陥が発生することを防ぐことができる。

【0026】

そして本発明は、本発明の製造方法により製造された位相シフトマスクブランクの位相シフト多層膜上にリソグラフィー法にてパターンを形成することを特徴とする位相シフトマスクの製造方法である（請求項10）。

このように、本発明の製造方法で製造された位相シフトマスクブランクは、位相シフト多層膜が所望の光学特性を有し、薬品耐性に優れ、欠陥も少ないため、これにリソグラフィー法によりパターンを形成して位相シフトマスクを製造することにより、高品質の位相シフトマスクを製造できる。

【0027】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、基板上に位相シフト多層膜を設けた位相シフトマスクブランクにおいて、位相シフト多層膜を金

属シリサイド化合物で形成し、位相シフト多層膜の最表層の膜の金属含有量が位相シフト多層膜中で最も多く金属を含有する膜の金属含有量の $1/20 \sim 1/3$ (mol 比) とすることで、光学特性を満足しつつ、薬品耐性に優れ、欠陥の少ない位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクが得られることを見出し、本発明をなすに至った。

【0028】

すなわち、最表層の膜の金属含有量が、位相シフト多層膜中で最も多く金属を含有する膜の金属含有量の $1/3$ (mol 比) 以下とすることで、位相シフト多層膜の表面に化学安定性の優れた膜を配置することができ、薬品耐性に優れた位相シフトマスクブランクおよび位相シフトマスクが得られるものである。

【0029】

また、最表層の膜の金属含有量を、位相シフト多層膜中で最も多く金属を含有する膜の金属含有量の $1/20$ (mol 比) 以上にすることで、スパッタ成膜中にパーティクル等が原因で生じる欠陥の発生を抑制することができ、欠陥の少ない位相シフトマスクブランクおよび位相シフトマスクが得られるものである。

【0030】

更に、位相シフト膜を上記位相シフト多層膜で形成すると共に、この位相シフト膜上にクロム系遮光膜若しくはクロム系反射防止膜、又はこれらを各々1層以上積層した複数層膜を形成することにより、これらが相俟って、より精密なパターンニングが可能となり、更なる半導体集積回路の微細化、高集積化に十分対応することができるものである。

【0031】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

図1に示したように、本発明の位相シフトマスクブランク5は、石英、 CaF_2 等の露光光が透過する基板1上に、金属シリサイド化合物から成る2層以上の膜で構成された位相シフト多層膜2を成膜してなるものである。

また、図2に示したように、本発明の位相シフトマスク6は、図1の本発明の位相シフトマスクブランク5の位相シフト多層膜2をパターン形成してなり、パターン化された位相シフター部2aとその間の基板露出部1aが設けられている。

ものである。

【0032】

位相シフト多層膜2は、少なくとも酸素および／または窒素を含むスパッタガスをを用いた反応性スパッタ法等により成膜され、例えば、露光光における透過率が数%～数十%（特に3～40%であることが好ましい）になるようにされている。そして、図2に示すような位相シフトマスク6としたときは、位相シフター部2aを透過した光の位相が基板露出部1aを透過した光に対し、例えば、180度±5度の位相差を有するようにされている。位相シフト多層膜2は、例えば、金属シリサイドの酸化物、窒化物、酸化窒化物から形成されている。

【0033】

図1に示すように本発明の位相シフトマスクブランク5では、位相シフト多層膜2は、位相シフト多層膜2中で最も多く金属を含有する光学特性膜2Mと、最表層の低金属含有膜2Sから成る。光学特性膜2Mは、所望の光学特性を満足し得る金属含有量の膜である。一方、最表層の低金属含有膜2Sは、光学特性膜2Mの1/20～1/3（mol比）の金属含有量であるため、化学的安定性が優れ、薬品耐性に優れたものである。

【0034】

本発明は、金属シリサイド化合物膜の薬品耐性を左右するパラメータの一つとして、膜中に含有する金属の量に着目したものである。つまり、本発明者らは、金属シリサイド化合物膜の薬品耐性は、膜中の金属含有量が少なくなるほど向上し、光学特性を満足するように単層膜で金属シリサイド化合物膜を構成した場合の金属含有量を1とした場合、金属含有量を1/3以下に設定すると、薬品耐性を向上させる効果が顕著に現れることを見出した。

【0035】

しかしながら、このような金属含有量の少ない金属シリサイド化合物膜である低金属含有膜だけでは、所望の光学特性を満足した位相シフト膜を構成することができない。そこで、光学特性を満たす金属含有量の金属シリサイド化合物膜である光学特性膜と、薬品耐性の優れた低金属含有膜を組み合わせることで、光学特性を満足しつつ薬品耐性の優れた位相シフト多層膜を構成することを発想した

。

【0036】

ここで、低金属含有膜は、薬品耐性を高めるため、位相シフト多層膜の最表面に配置する。また、低金属含有膜の厚みは、10 Å以上あればよく、望ましくは、50～400 Åである。更に、上記位相シフト多層膜は、2層に限定するものではなく、3層以上で構成させていても良い。

【0037】

本発明では、位相シフト多層膜の低欠陥化に対しても対策を講じている。上記のような位相シフト多層膜を成膜する場合、金属含有量の異なるターゲットを下層から順次使用して各層をスパッタリング成膜する方法が一般的である。しかしながら、膜の層数を増やしてゆくに従って、膜の欠陥量が増加することが分かってきた。この原因を探究した結果、各層におけるスパッタリング成膜の開始・終了時にターゲットからの放電が不安定となりパーティクルの飛散や膜へのダメージが生じていることが原因であることが判明した。

【0038】

また、多数のターゲットをセットした成膜装置では、未放電のターゲットに他のターゲットから生じた成膜成分が付着することがある。この付着物が絶縁性である場合、再度放電を開始した時にアークの発生原因となる。この様なアークの発生が致命的な欠陥の原因となることも、本発明者らは発見した。

【0039】

これらの問題を解決するために、本発明者らは、以下の製造方法が有効であることを見出した。

図3は本発明の位相シフトマスクブランクの製造方法の一例を示した図である。まず、スパッタ装置20のスパッタチャンバ21内に各種金属含有量の金属シリサイドターゲット（光学特性膜用ターゲット）22aもしくはシリコンターゲット（低金属含有膜用ターゲット）22bを複数取り付け（図3（a））。スパッタガス導入口23から所定のスパッタガスを導入しつつ、複数のターゲット22a、22bを同時に放電しスパッタリングを行い、夫々のターゲット22a、22bから飛散する膜成分を合成しながら成膜する。このとき、基板1は、夫

々のターゲットからの膜成分が均一に混合されるように、回転させておくことが望ましい。一般に成膜速度はターゲットに印加される電力に比例するので、各ターゲットに印加する放電電力の組合せを調整することで所望の膜組成が得られる。

【 0 0 4 0 】

例えば、図 1 に示すような位相シフトマスクブランク 5 を製造する場合には、光学特性膜 2 M を成膜する際には、金属シリサイドターゲット 2 2 a に印加する電力を増加し、シリコンターゲット 2 2 b に印加する電力を減少させて、金属含有量の多い光学特性膜 2 M を成膜する（図 3（b））。一方、低金属含有膜 2 S を成膜する際には、金属シリサイドターゲット 2 2 a に印加する電力を減少し、シリコンターゲット 2 2 b に印加する電力を増加させて、金属含有量の少ない低金属含有膜 2 S を成膜する（図 3（c））。

【 0 0 4 1 】

このような成膜方法により、位相シフト多層膜を成膜するのであるが、位相シフト多層膜の全ての層において、一度でも使用するターゲットは、他の層を成膜する場合でも放電しつづけることで、スパッタリング成膜の開始・終了時の放電の不安定を解決することができる（図 3（b）（c））。光学特性を満足する金属シリサイド化合物膜を成膜するための光学特性膜用ターゲットは、金属含有量が多いため、常時、高出力で放電されていると低金属含有膜のような金属含有量が少ない膜を成膜する場合に不都合が生じる。そこで、本発明者らは、各ターゲットへの放電電力を下げた場合の不安定放電による膜欠陥増加について調査した。その結果、通常放電時の $1/20$ 以上の放電電力が印加されていれば、膜欠陥の増加が認められないことを確認できた。

【 0 0 4 2 】

つまり、低金属含有膜は、位相シフト多層膜のうち最も金属含有量が多くなる膜を成膜するために主に使用されるターゲットに印加される電力を通常の $1/20$ にまで下げた状態で成膜するようにする。

【 0 0 4 3 】

前述のように、一般に成膜速度はターゲットに印加される電力に比例するので

、低金属含有膜は位相シフト多層膜のうち最も金属含有量が多くなる膜の1/20まで金属含有量を低減することが可能となる。

【0044】

ここで、低金属含有膜の金属含有量をできるだけ少なくするには、シリコンターゲットと金属シリサイドターゲット（光学特性膜用ターゲット）を組み合わせることが有効である。

【0045】

金属シリサイドターゲットとしては、緻密で高純度なターゲットが得られやすいモリブデンシリサイドを用いることが望ましい。同様に前記位相シフト多層膜がモリブデンシリサイドの化合物を主成分とする膜で構成されていることが望ましい。

【0046】

本発明において、スパッタリング方法は、直流電源を用いたものでも高周波電源を用いたものでもよく、また、マグネトロンスパッタリング方式であっても、コンベンショナル方式、あるいはその他の方式であってもよい。

【0047】

スパッタリングガスの組成は、アルゴン、キセノン等の不活性ガスと窒素ガスや酸素ガス、各種酸化窒素ガス、酸化炭素ガス等を、成膜される位相シフト多層膜が所望の組成を持つように、適宜に添加することで成膜される。

【0048】

この場合、成膜される位相シフト膜の透過率を上げたい時には、膜中に酸素及び窒素が多く取込まれるようにスパッタリングガスに添加する酸素や窒素を含むガスの量を増やす方法や、スパッタリングターゲットに予め酸素や窒素を多く添加したモリブデンシリサイドを用いる方法などにより調整・変更することができる。

【0049】

具体的には、例えば、MoSiONを成膜する場合には、ターゲットとしてモリブデンシリサイドを用い、スパッタガスとしてアルゴンガスと窒素ガスと酸素ガスを含むスパッタガスで反応性スパッタリングすることが好ましい。

【0050】

このようにして成膜されるMoSiO膜の組成は、Mo：0.2～25原子%、Si：10～42原子%、O：30～60原子%であることが好ましい。モリブデンシリサイド酸化窒化物（MoSiON）膜の組成は、Mo：0.2～25原子%、Si：10～57原子%、O：2～20原子%、N：5～57原子%であることが好ましい。

【0051】

また、図4に示したように、位相シフト多層膜2上に、クロム系遮光膜3を設けるか、又は図5に示したように、クロム系遮光膜3からの反射を低減させるクロム（Cr）系反射防止膜4をクロム系遮光膜3上に形成することもできる。更に、図6に示したように、基板1側から位相シフト多層膜2、第1のクロム系反射防止膜4、クロム系遮光膜3、第2のクロム系反射防止膜4'の順に形成することもできる。

【0052】

この場合、クロム系遮光膜又はクロム系反射防止膜としてはクロム酸化炭化物（CrOC）又はクロム酸化窒化炭化物（CrONC）若しくはこれらを積層したものをを用いることが好ましい。

【0053】

このようなクロム系遮光膜又はクロム系反射防止膜は、クロム単体又はクロムに酸素、窒素、炭素のいずれか、又はこれらを組み合わせたものを添加したターゲットを用い、アルゴン、クリプトン等の不活性ガスに炭素源として二酸化炭素ガスを添加したスパッタガスを用いた反応性スパッタリングにより成膜することができる。

【0054】

具体的には、CrONC膜を成膜する場合にはスパッタガスとしてはCH₄、CO₂、CO等の炭素を含むガスと、NO、NO₂、N₂等の窒素を含むガスと、CO₂、NO、O₂等の酸素を含むガスのそれぞれ1種以上を導入するか、これらにAr、Ne、Kr等の不活性ガスを混合したガスを用いることもできる。特に、炭素源及び酸素源ガスとしてCO₂ガスを用いることが基板面内均一性、

製造時の制御性の点から好ましい。導入方法としては各種スパッタガスを別々にチャンバー内に導入してもよいし、いくつかのガスをまとめて又は全てのガスを混合して導入してもよい。

【0055】

なお、CrOC膜は、Crが20～95原子%、特に30～85原子%、Cが1～30原子%、特に5～20原子%、Oが1～60原子%、特に5～50原子%であることが好ましく、また、CrONC膜は、Crが20～95原子%、特に30～80原子%、Cが1～20原子%、特に2～15原子%、Oが1～60原子%、特に5～50原子%、Nが1～30原子%、特に3～20原子%であることが好ましい。

【0056】

本発明の位相シフトマスクは、上記のようにして得られる位相シフトマスクブランクの位相シフト膜がパターン形成されてなるものである。

具体的には、図2に示したような位相シフトマスク6を製造する場合は、図7(A)に示したように、上記のようにして基板1上に位相シフト多層膜2を形成した後、レジスト膜7を形成し、図7(B)に示したように、レジスト膜7をリソグラフィー法によりパターンニングし、更に、図7(C)に示したように、位相シフト多層膜2をエッチングした後、図7(D)に示したように、レジスト膜7を剥離する方法が採用し得る。この場合、レジスト膜の塗布、パターンニング（露光、現像）、エッチング、レジスト膜の除去は、公知の方法によって行うことができる。

【0057】

なお、位相シフト多層膜上にクロム系遮光膜及び／又はクロム系反射防止膜（Cr系膜）を形成した場合には、露光に必要な領域の遮光膜及び／又は反射防止膜をエッチングにより除去し、位相シフト膜を表面に露出させた後、上記同様に位相シフト膜をパターンニングすることにより、図8に示すような基板外周縁側にクロム系膜3が残った位相シフトマスク6を得ることができる。また、クロム系膜の上にレジストを塗布し、パターンニングを行い、クロム系膜と位相シフト多層膜をエッチングでパターンニングし、更に露光に必要な領域のクロム系膜の

みを選択エッチングにより除去し、位相シフトパターンを表面に露出させて、位相シフトマスクを得ることもできる。

【0058】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（実施例1）

位相シフト多層膜の成膜には、図12に示すような2つのターゲットを設けた直流スパッタ装置を用いた。光学特性膜用ターゲットとして MoSi_2 を使用し、もう一方のターゲットとして Si ターゲットを使用した。

石英基板上に、まず MoSi_2 ターゲットに1000W、 Si ターゲットに1000Wの放電電力を印加して、基板を30rpmで回転させながらスパッタ成膜を行い厚み500Åの第1層目膜を設けた。このときのスパッタガスとして、 $\text{Ar} = 20 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 、 $\text{N}_2 = 100 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 、 $\text{O}_2 = 5 \text{ cm}^3/\text{sec}$ の混合ガスを導入した。また、スパッタ時のガス圧力は0.2Paになるように設定した。

【0059】

続けて、スパッタ放電を止めること無く放電電力を MoSi_2 ターゲットが26W、 Si ターゲットが1000Wとなるように変更して厚み100Åの第2層目膜を成膜した。このとき、他の成膜条件は、第1層目と同一とした。

尚、第1層目膜と第2層目膜の Mo の含有量をスパッタ時の放電電力から見積もり、次の式から Mo 含有比を求めたところ、0.051であった。

Mo 含有比 = 第2層目膜の Mo 濃度 / 第1層目膜の Mo 濃度

【0060】

以上の成膜を続けて5枚の基板に対して実施し、次の評価を行った。

・欠陥数の増加量

成膜の前後でどれだけ欠陥数が増加したかを評価した。サイズ0.2μm以上の欠陥増加数は、5個であった。

・薬品耐性

アンモニア水：過酸化水素水：水が1：1：10の調整液（23℃）に1時間浸漬したときの透過率変化を測定した。薬品耐性に優れるものは、薬液浸漬前後の透過率変化が少なくなると考えられる。尚、測定波長は、193 nmを使用した。薬液浸漬前後の透過率の変化率は、0.012であった。

【0061】

（実施例2）

位相シフト多層膜の成膜には、図12に示すような2つのターゲットを設けた直流スパッタ装置を用いた。光学特性膜用ターゲットとしてMoSi₂を使用し、もう一方のターゲットとしてSiターゲットを使用した。

石英基板上に、まずMoSi₂ターゲットに1000W、Siターゲットに1000Wの放電電力を印加して、基板を30 rpmで回転させながらスパッタ成膜を行い厚み500 Åの第1層目膜を設けた。このときのスパッタガスとして、Ar = 20 cm³/sec、N₂ = 100 cm³/sec、O₂ = 5 cm³/secの混合ガスを導入した。また、スパッタ時のガス圧力は0.2 Paになるように設定した。

【0062】

続けて、スパッタ放電を止めることなく放電電力をMoSi₂ターゲットが50W、Siターゲットが1000Wとなるように変更して厚み100 Åの第2層目膜を成膜した。このとき、他の成膜条件は、第1層目と同一とした。

尚、第1層目膜と第2層目膜のMoの含有量をスパッタ時の放電電力から見積もり、次の式からMo含有比を求めたところ、0.095であった。

Mo含有比 = 第2層目膜のMo濃度 / 第1層目膜のMo濃度

【0063】

以上の成膜を続けて5枚の基板に対して実施し、次の評価を行った。

・欠陥数の増加量

成膜の前後でどれだけ欠陥数が増加したかを評価した。サイズ0.2 μm以上の欠陥増加数は、2個であった。

・薬品耐性

アンモニア水：過酸化水素水：水が1：1：10の調整液（25℃）に1時間

浸漬したときの透過率変化を測定した。薬品耐性に優れるものは、薬液浸漬前後の透過率変化が少なくなると考えられる。尚、測定波長は、193 nmを使用した。薬液浸漬前後の透過率の変化率は、0.018であった。

【0064】

(実施例3)

位相シフト多層膜の成膜には、図12に示すような2つのターゲットを設けた直流スパッタ装置を用いた。光学特性膜用ターゲットとしてMoSi₂を使用し、もう一方のターゲットとしてSiターゲットを使用した。

石英基板上に、まずMoSi₂ターゲットに1000W、Siターゲットに1000Wの放電電力を印加して、基板を30rpmで回転させながらスパッタ成膜を行い厚み500Åの第1層目膜を設けた。このときのスパッタガスとして、Ar=20cm³/sec、N₂=100cm³/sec、O₂=5cm³/secの混合ガスを導入した。また、スパッタ時のガス圧力は0.2Paになるように設定した。

【0065】

続けて、スパッタ放電を止めること無く放電電力をMoSi₂ターゲットが100W、Siターゲットが1000Wとなるように変更して厚み100Åの第2層目膜を成膜した。このとき、他の成膜条件は、第1層目と同一とした。

尚、第1層目膜と第2層目膜のMoの含有量をスパッタ時の放電電力から見積もり、次の式からMo含有比を求めたところ、0.182であった。

$$\text{Mo 含有比} = \text{第2層目膜のMo濃度} / \text{第1層目膜のMo濃度}$$

【0066】

以上の成膜を続けて5枚の基板に対して実施し、次の評価を行った。

・欠陥数の増加量

成膜の前後でどれだけ欠陥数が増加したかを評価した。サイズ0.2μm以上の欠陥増加数は、4個であった。

・薬品耐性

アンモニア水：過酸化水素水：水が1：1：10の調整液（25℃）に1時間浸漬したときの透過率変化を測定した。薬品耐性に優れるものは、薬液浸漬前後

の透過率変化が少なくなると考えられる。尚、測定波長は、193 nm を使用した。薬液浸漬前後の透過率の変化率は、0.022 であった。

【0067】

(実施例 4)

位相シフト多層膜の成膜には、図 12 に示すような 2 つのターゲットを設けた直流スパッタ装置を用いた。光学特性膜用ターゲットとして MoSi₂ を使用し、もう一方のターゲットとして Si ターゲットを使用した。

石英基板上に、まず MoSi₂ ターゲットに 1000 W、Si ターゲットに 1000 W の放電電力を印加して、基板を 30 rpm で回転させながらスパッタ成膜を行い厚み 500 Å の第 1 層目膜を設けた。このときのスパッタガスとして、Ar = 20 cm³/sec、N₂ = 100 cm³/sec、O₂ = 5 cm³/sec の混合ガスを導入した。また、スパッタ時のガス圧力は 0.2 Pa になるように設定した。

【0068】

続けて、スパッタ放電を止めることなく放電電力を MoSi₂ ターゲットが 200 W、Si ターゲットが 1000 W となるように変更して厚み 100 Å の第 2 層目膜を成膜した。このとき、他の成膜条件は、第 1 層目と同一とした。

尚、第 1 層目膜と第 2 層目膜の Mo の含有量をスパッタ時の放電電力から見積もり、次の式から Mo 含有比を求めたところ、0.333 であった。

$$\text{Mo 含有比} = \text{第 2 層目膜の Mo 濃度} / \text{第 1 層目膜の Mo 濃度}$$

【0069】

以上の成膜を続けて 5 枚の基板に対して実施し、次の評価を行った。

・欠陥数の増加量

成膜の前後でどれだけ欠陥数が増加したかを評価した。サイズ 0.2 μm 以上の欠陥増加数は、5 個であった。

・薬品耐性

アンモニア水：過酸化水素水：水が 1：1：10 の調整液（25℃）に 1 時間浸漬したときの透過率変化を測定した。薬品耐性に優れるものは、薬液浸漬前後の透過率変化が少なくなると考えられる。尚、測定波長は、193 nm を使用し

た。薬液浸漬前後の透過率の変化率は、0.025であった。

【0070】

(比較例1)

位相シフト多層膜の成膜には、図12に示すような2つのターゲットを設けた直流スパッタ装置を用いた。光学特性膜用ターゲットとして MoSi_2 を使用し、もう一方のターゲットとしてSiターゲットを使用した。

石英基板上に、まず MoSi_2 ターゲットに1000W、Siターゲットに1000Wの放電電力を印加して、基板を30rpmで回転させながらスパッタ成膜を行い厚み500Åの第1層目膜を設けた。このときのスパッタガスとして、 $\text{Ar} = 20 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 、 $\text{N}_2 = 100 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 、 $\text{O}_2 = 5 \text{ cm}^3/\text{sec}$ の混合ガスを導入した。また、スパッタ時のガス圧力は0.2Paになるように設定した。

【0071】

続けて、スパッタ放電を止めること無く放電電力を MoSi_2 ターゲットが400W、Siターゲットが1000Wとなるように変更して厚み100Åの第2層目膜を成膜した。このとき、他の成膜条件は、第1層目と同一とした。

尚、第1層目膜と第2層目膜のMoの含有量をスパッタ時の放電電力から見積もり、次の式からMo含有比を求めたところ、0.571であった。

$$\text{Mo 含有比} = \text{第2層目膜のMo濃度} / \text{第1層目膜のMo濃度}$$

【0072】

以上の成膜を続けて5枚の基板に対して実施し、次の評価を行った。

・欠陥数の増加量

成膜の前後でどれだけ欠陥数が増加したかを評価した。サイズ0.2μm以上の欠陥増加数は、3個であった。

・薬品耐性

アンモニア水：過酸化水素水：水が1：1：10の調整液（25℃）に1時間浸漬したときの透過率変化を測定した。薬品耐性に優れるものは、薬液浸漬前後の透過率変化が少なくなると考えられる。尚、測定波長は、193nmを使用した。薬液浸漬前後の透過率の変化率は、0.081であった。

【0073】

(比較例 2)

位相シフト多層膜の成膜には、図 12 に示すような 2 つのターゲットを設けた直流スパッタ装置を用いた。光学特性膜用ターゲットとして MoSi_2 を使用し、もう一方のターゲットとして Si ターゲットを使用した。

石英基板上に、まず MoSi_2 ターゲットに 1000W、 Si ターゲットに 1000W の放電電力を印加して、基板を 30 rpm で回転させながらスパッタ成膜を行い厚み 500 Å の第 1 層目膜を設けた。このときのスパッタガスとして、 $\text{Ar} = 20 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 、 $\text{N}_2 = 100 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 、 $\text{O}_2 = 5 \text{ cm}^3/\text{sec}$ の混合ガスを導入した。また、スパッタ時のガス圧力は 0.2 Pa になるように設定した。

【0074】

続けて、スパッタ放電を止めること無く放電電力を 1 層目と同じに、 MoSi_2 ターゲットが 1000W、 Si ターゲットが 1000W となるようにして厚み 100 Å の第 2 層目膜を成膜した。このとき、他の成膜条件は、第 1 層目と同一とした。

尚、第 1 層目膜と第 2 層目膜の Mo の含有量をスパッタ時の放電電力から見積もり、次の式から Mo 含有比を求めたところ、1.000 であった。

$$\text{Mo 含有比} = \text{第 2 層目膜の Mo 濃度} / \text{第 1 層目膜の Mo 濃度}$$

【0075】

以上の成膜を続けて 5 枚の基板に対して実施し、次の評価を行った。

・ 欠陥数の増加量

成膜の前後でどれだけ欠陥数が増加したかを評価した。サイズ 0.2 μm 以上の欠陥増加数は、3 個であった。

・ 薬品耐性

アンモニア水：過酸化水素水：水が 1：1：10 の調整液（25℃）に 1 時間浸漬したときの透過率変化を測定した。薬品耐性に優れるものは、薬液浸漬前後の透過率変化が少なくなると考えられる。尚、測定波長は、193 nm を使用した。薬液浸漬前後の透過率の変化率は、0.115 であった。

【0076】

(比較例3)

位相シフト多層膜の成膜には、図12に示すような2つのターゲットを設けた直流スパッタ装置を用いた。光学特性膜用ターゲットとして MoSi_2 を使用し、もう一方のターゲットとして Si ターゲットを使用した。

石英基板上に、まず MoSi_2 ターゲットに1000W、 Si ターゲットに1000Wの放電電力を印加して、基板を30rpmで回転させながらスパッタ成膜を行い厚み500Åの第1層目膜を設けた。このときのスパッタガスとして、 $\text{Ar} = 20 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 、 $\text{N}_2 = 100 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 、 $\text{O}_2 = 5 \text{ cm}^3/\text{sec}$ の混合ガスを導入した。また、スパッタ時のガス圧力は0.2Paになるように設定した。

【0077】

続けて、スパッタ放電を止めること無く放電電力を MoSi_2 ターゲットが10W、 Si ターゲットが1000Wとなるように変更して厚み100Åの第2層目膜を成膜した。このとき、他の成膜条件は、第1層目と同一とした。尚、第1層目膜と第2層目膜の Mo の含有量をスパッタ時の放電電力から見積もり、次の式から Mo 含有比を求めたところ、0.02であった。

$$\text{Mo 含有比} = \text{第2層目膜のMo濃度} / \text{第1層目膜のMo濃度}$$

【0078】

以上の成膜を続けて5枚の基板に対して実施し、次の評価を行った。

・欠陥数の増加量

成膜の前後でどれだけ欠陥数が増加したかを評価した。サイズ0.2μm以上の欠陥増加数は、32個であった。

・薬品耐性

アンモニア水：過酸化水素水：水が1：1：10の調整液（25℃）に1時間浸漬したときの透過率変化を測定した。薬品耐性に優れるものは、薬液浸漬前後の透過率変化が少なくなると考えられる。尚、測定波長は、193nmを使用した。薬液浸漬前後の透過率の変化率は、0.011であった。

【0079】

(実施例 5)

位相シフト多層膜の成膜には、図 12 に示すような 2 つのターゲットを設けた直流スパッタ装置を用いた。光学特性膜用ターゲットとして MoSi_4 を使用し、もう一方のターゲットとして MoSi_4O ターゲットを使用した。

石英基板上に、まず MoSi_4 ターゲットに 1000W、 MoSi_4O ターゲットに 50W の放電電力を印加して、基板を 30 rpm で回転させながらスパッタ成膜を行い厚み 500 Å の第 1 層目膜を設けた。このときのスパッタガスとして、 $\text{Ar} = 20 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 、 $\text{N}_2 = 100 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 、 $\text{O}_2 = 5 \text{ cm}^3/\text{sec}$ の混合ガスを導入した。また、スパッタ時のガス圧力は 0.2 Pa になるように設定した。

【0080】

続けて、スパッタ放電を止めること無く放電電力を MoSi_4 ターゲットが 50W、 MoSi_4O ターゲットが 1000W となるように変更して厚み 100 Å の第 2 層目膜を成膜した。このとき、他の成膜条件は、第 1 層目と同一とした。

尚、第 1 層目膜と第 2 層目膜の Mo の含有量をスパッタ時の放電電力から見積もり、次の式から Mo 含有比を求めたところ、0.171 であった。

$$\text{Mo 含有比} = \text{第 2 層目膜の Mo 濃度} / \text{第 1 層目膜の Mo 濃度}$$

【0081】

以上の成膜を続けて 5 枚の基板に対して実施し、次の評価を行った。

・欠陥数の増加量

成膜の前後でどれだけ欠陥数が増加したかを評価した。サイズ 0.2 μm 以上の欠陥増加数は、5 個であった。

・薬品耐性

アンモニア水：過酸化水素水：水が 1 : 1 : 10 の調整液（25℃）に 1 時間浸漬したときの透過率変化を測定した。薬品耐性に優れるものは、薬液浸漬前後の透過率変化が少なくなると考えられる。尚、測定波長は、193 nm を使用した。薬液浸漬前後の透過率の変化率は、0.024 であった。

【0082】

(比較例 4)

位相シフト多層膜の成膜には、図12に示すような2つのターゲットを設けた直流スパッタ装置を用いた。しかし、光学特性膜用ターゲットとして MoSi_4 のみを使用し、もう一方のターゲットは使用しなかった。

石英基板上に、まず MoSi_4 ターゲットに1000Wの放電電力を印加して、基板を30rpmで回転させながらスパッタ成膜を行い厚み500Åの第1層目膜を設けた。このときのスパッタガスとして、 $\text{Ar} = 20 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 、 $\text{N}_2 = 100 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 、 $\text{O}_2 = 5 \text{ cm}^3/\text{sec}$ の混合ガスを導入した。また、スパッタ時のガス圧力は0.2Paになるように設定した。

【0083】

次に、 MoSi_4 ターゲットの放電を一旦終了し、再度 MoSi_4 ターゲットで1000Wの放電を行い、厚み100Åの第2層目膜を成膜した。このとき、他の成膜条件は、第1層目と同一とした。

尚、第1層目膜と第2層目膜のMoの含有量をスパッタ時の放電電力から見積もり、次の式からMo含有比を求めたところ、1.000であった。

$$\text{Mo 含有比} = \text{第2層目膜のMo濃度} / \text{第1層目膜のMo濃度}$$

【0084】

以上の成膜を続けて5枚の基板に対して実施し、次の評価を行った。

・欠陥数の増加量

成膜の前後でどれだけ欠陥数が増加したかを評価した。サイズ0.2μm以上の欠陥増加数は、143個であった。

・薬品耐性

アンモニア水：過酸化水素水：水が1：1：10の調整液（25℃）に1時間浸漬したときの透過率変化を測定した。薬品耐性に優れるものは、薬液浸漬前後の透過率変化が少なくなると考えられる。尚、測定波長は、193nmを使用した。薬液浸漬前後の透過率の変化率は、0.120であった。

【0085】

以上の結果を表1および表2にまとめた。

これらの結果から明らかなように、透明基板上に少なくとも2層以上で構成された位相シフト多層膜を設けてなる位相シフトマスクブランクにおいて、上記位

相シフト多層膜を金属シリサイド化合物（金属シリサイドの酸化膜または窒化膜または酸化窒化膜）で形成し、前記位相シフト多層膜の最表層の膜の金属含有量が、前記位相シフト多層膜中で最も金属を含有する膜の金属含有量の $1/20 \sim 1/3$ （mol 比）とすることで、薬品耐性に優れ且つ欠陥の少ない位相シフトマスクブランクおよび位相シフトマスクを得ることが可能となることが確認できた。

【0086】

【表1】

No	第1層目			第2層目			Mo含有比 二層目/一層目	成膜時 パーティクル 0.2 μm以上	薬品耐性 (透過率変化率)
	放電電力(W)		膜厚 Å	放電電力(W)		膜厚 Å			
	MoSi ₂	Si		MoSi ₂	Si				
実施例1	1000	1000	500	26	1000	100	0.051	5	0.012
実施例2	1000	1000	500	50	1000	100	0.095	2	0.018
実施例3	1000	1000	500	100	1000	100	0.182	4	0.022
実施例4	1000	1000	500	200	1000	100	0.333	5	0.025
比較例1	1000	1000	500	400	1000	100	0.571	3	0.081
比較例2	1000	1000	500	1000	1000	100	1.000	3	0.115
比較例3	1000	1000	500	10	1000	100	0.020	32	0.011

同一条件で5枚成膜し、その平均値を記載

【0087】

【表2】

No	第 1 層目			第 2 層目			Mo 含有比 二層目/一層目	成膜時 パーティクル 0.2 μm 以上	薬品耐性 (透過率変化率)
	放電電力(W)		膜厚 Å	放電電力(W)		膜厚 Å			
	MoSi ₄	MoSi ₄₀		MoSi ₄	MoSi ₄₀				
実施例 5	1000	50	500	50	1000	100	0.171	5	0.024
比較例 4	1000	0 未放電	500	1000	0 未放電	100	1.000	143	0.120

同一条件で5枚成膜し、その平均値を記載

【0088】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は単なる例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0089】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、基板上に複数層で構成された位相シフト多層膜を設けてなる位相シフトマスクブランクにおいて、所望の光学特性を有するとともに薬品耐性に優れ且つ欠陥の少ない位相シフトマスクブランクおよび位相シフトマスクを得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の位相シフトマスクブランクの構造を示す図である。

【図 2】

本発明の位相シフトマスクの構造を示す図である。

【図 3】

(a) ~ (c) は、本発明の位相シフトマスクブランクの製造方法の一例を示した図である。

【図 4】

本発明のクロム系遮光膜を設けた位相シフトマスクブランクの構造を示す図である。

【図 5】

本発明のクロム系遮光膜及びクロム系反射防止膜を設けた位相シフトマスクブランクの構造を示す図である。

【図 6】

本発明の別の位相シフトマスクブランクの構造を示す図である。

【図 7】

位相シフトマスクの製造法を示した説明図であり、(A) はレジスト膜を形成した状態、(B) はレジスト膜をパターンニングした状態、(C) はエッチングを行った状態、(D) はレジスト膜を除去した状態を示す図である。

【図 8】

本発明の別の位相シフトマスクの構造を示す図である。

【図 9】

(A) , (B) はハーフトーン型位相シフトマスクの原理を説明する図であり、(B) は (A) の X 部の部分拡大図である。

【図 10】

従来の位相シフトマスクブランクの構造を示す図である。

【図 11】

従来の位相シフトマスクの構造を示す図である。

【図 12】

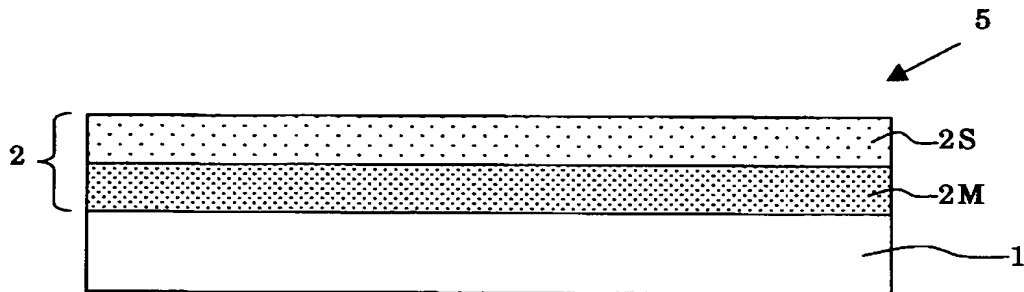
実施例で用いた直流スパッタ装置の概略図である。

【符号の説明】

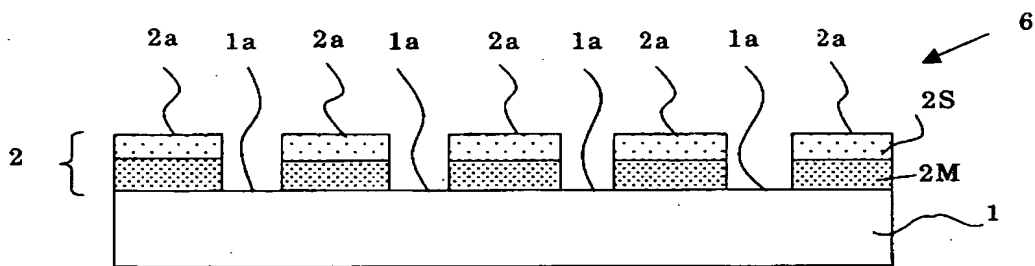
1…基板、 1 a…基板露出部、 2…位相シフト多層膜、 2'…位相シフト膜、 2 a…位相シフター部、 2 M…光学特性膜、 2 S…低金属含有膜、 3…クロム系遮光膜、 4, 4'…クロム系反射防止膜、 5, 5 0…位相シフトマスクブランク、 6, 6 0…位相シフトマスク、 7…レジスト膜、 2 0…スパッタ装置、 2 1…チャンバ、 2 2 a…金属シリサイドターゲット（光学特性膜用ターゲット）、 2 2 b…シリコンターゲット（低金属含有膜用ターゲット）、 2 3…スパッタガス導入口。

【書類名】 図面

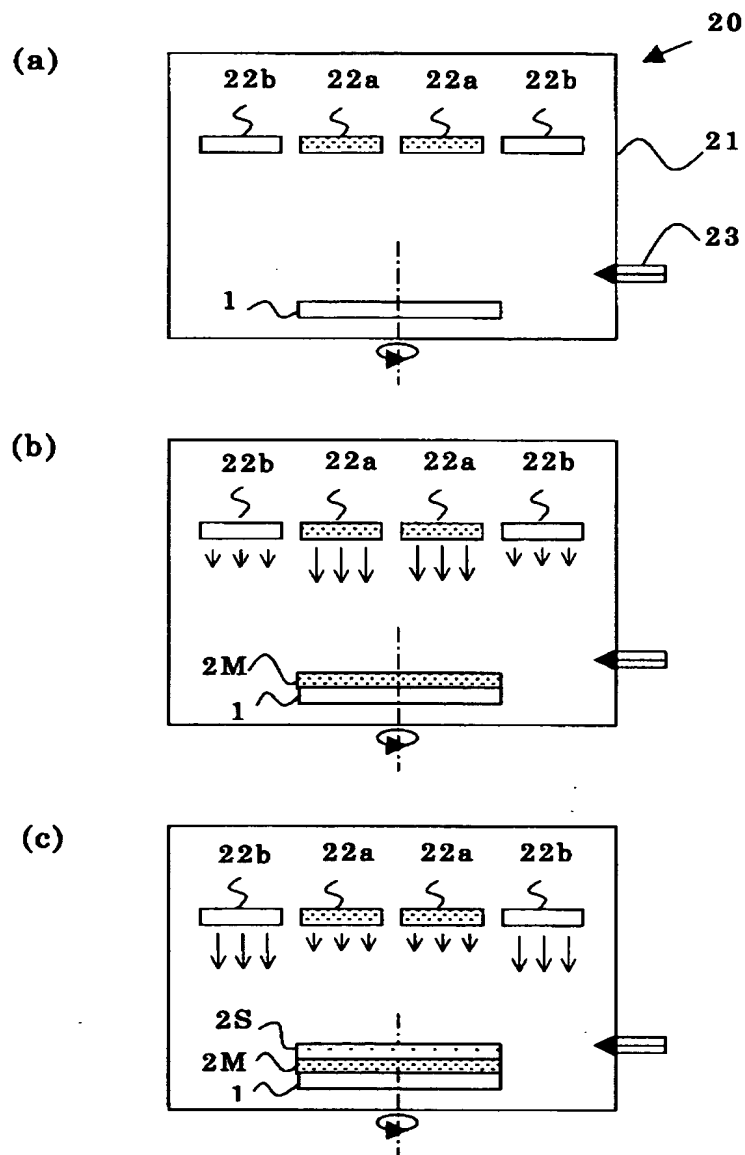
【図 1】



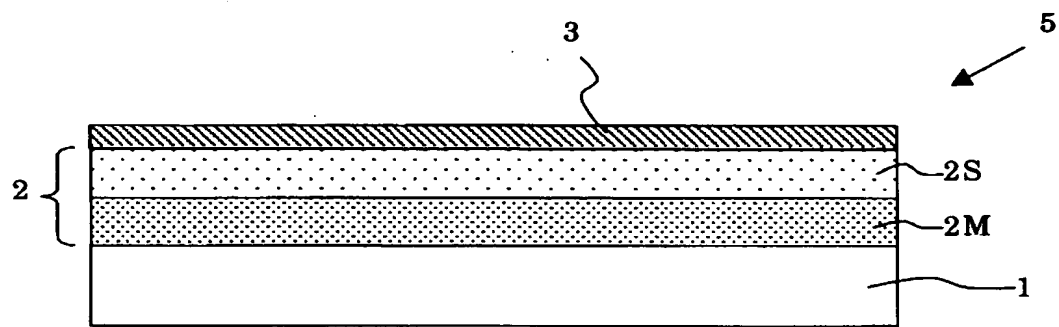
【図 2】



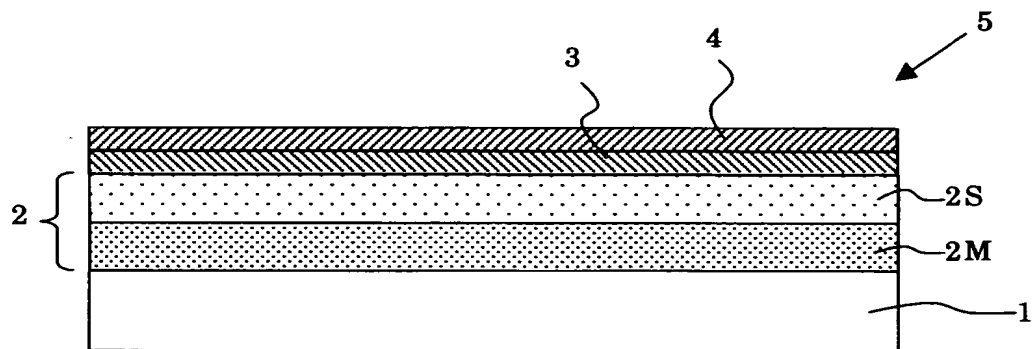
【図 3】



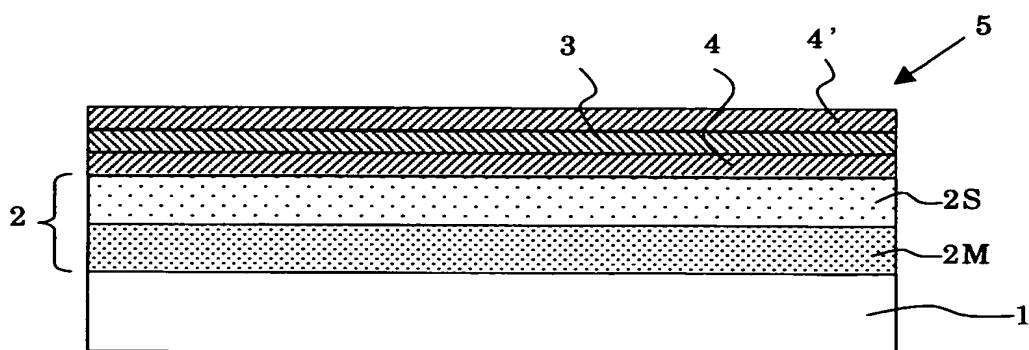
【図 4】



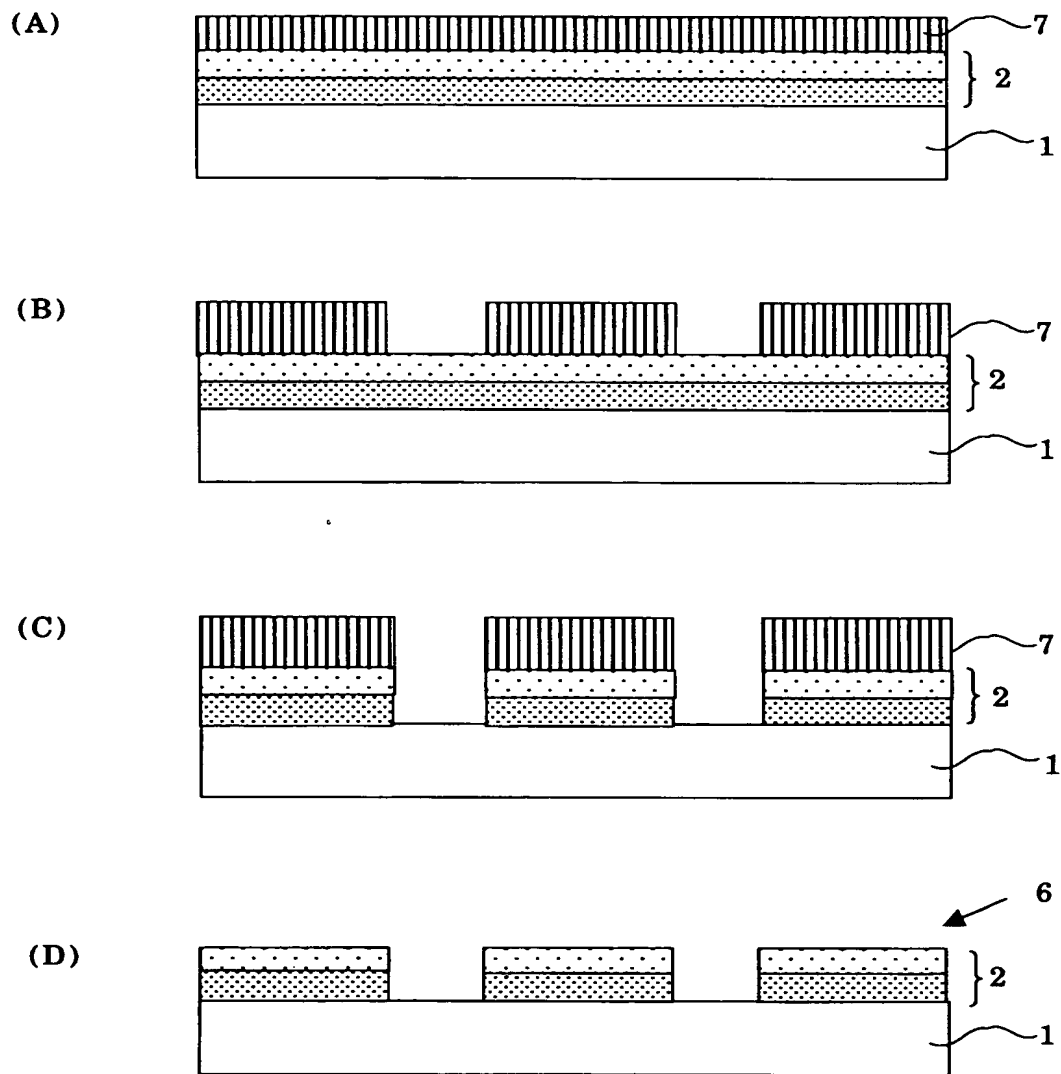
【図 5】



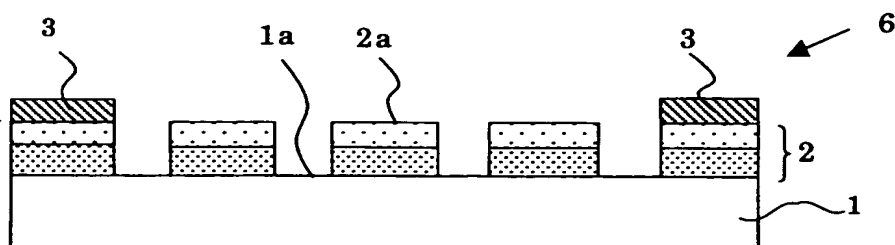
【図 6】



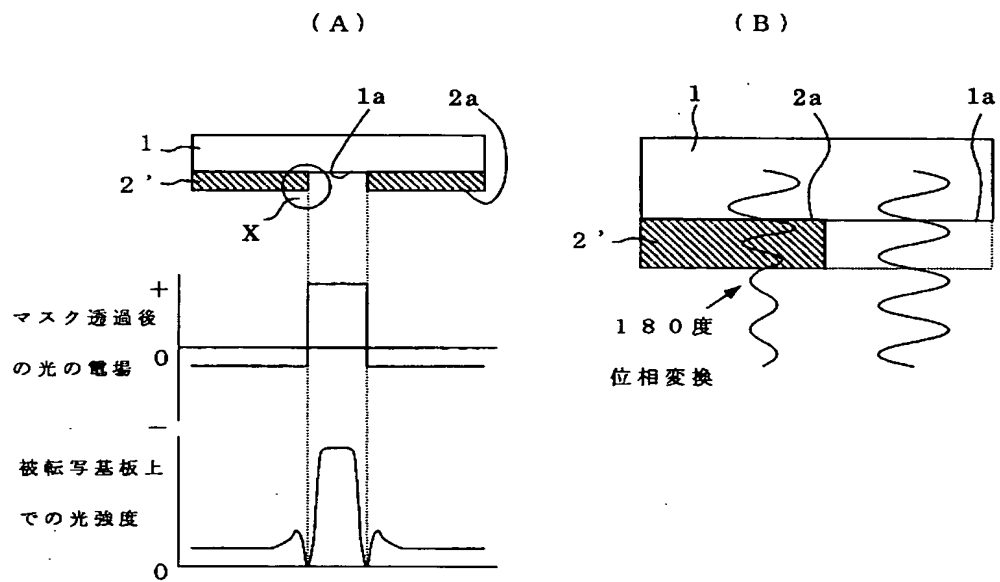
【図 7】



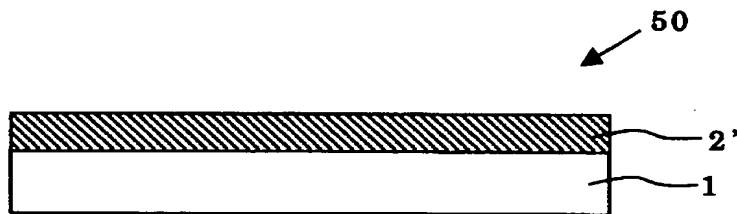
【図 8】



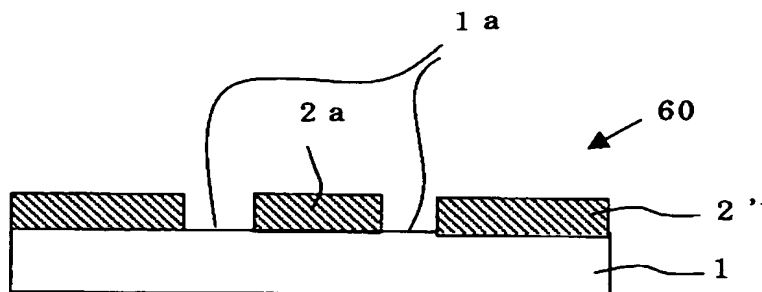
【図 9】



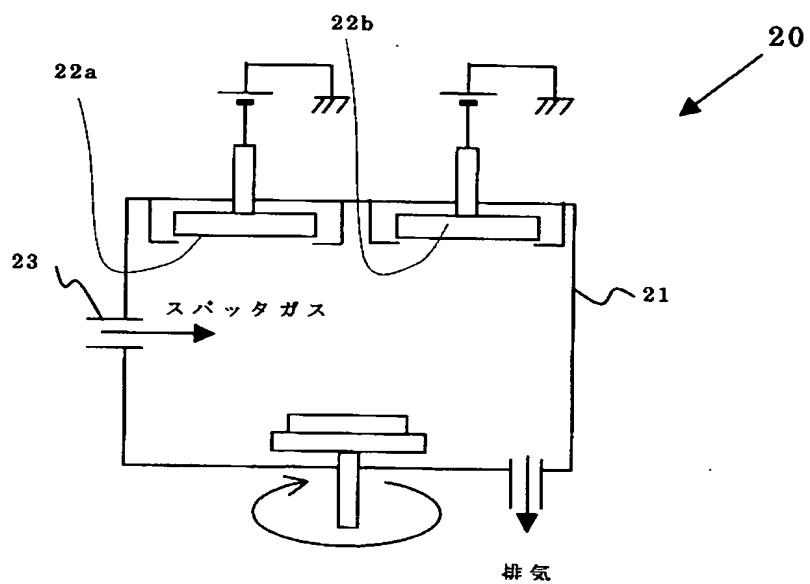
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光学特性を満足しつつ、薬品耐性に優れた欠陥の少ない位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスク並びにその製造方法を提供する。

【解決手段】 基板上に位相シフト多層膜を具備し、位相シフト多層膜は金属シリサイド化合物から成り、位相シフト多層膜最表層の膜の金属含有量が位相シフト多層膜中で最も多く金属を含有する膜の金属含有量の $1/20 \sim 1/3$ である位相シフトマスクブランク。および基板上に金属シリサイド化合物から成る位相シフト多層膜をスパッタ成膜する工程を含み、スパッタ成膜は金属とシリコンの比が異なる複数ターゲットを用い、少なくとも酸素又は窒素を含むスパッタガスを用いて行ない、複数ターゲットに印加する電力の組合せを変えて、位相シフト多層膜最表層の膜の金属含有量を前記位相シフト多層膜中で最も多く金属を含有する膜の金属含有量の $1/20 \sim 1/3$ となるように成膜する位相シフトマスクブランクの製造方法。

【選択図】 図 1

特願 2003-093301

出願人履歴情報

識別番号

[000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名 信越化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月11日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名 信越化学工業株式会社